

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 6 9 6 4 8

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 3 月 1 1 日

(51) Int. Cl. ⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H05K 3/46

G 6921-4E

3/28

C 7511-4E

3/38

B 7011-4E

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平 4 - 2 2 1 3 9 0

(22) 出願日

平成 4 年 (1992) 8 月 2 0 日

(71) 出願人

0 0 0 0 0 1 5 8

イビデン株式会社

岐阜県大垣市神田町 2 丁目 1 番地

(72) 発明者

後藤 彰彦

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1 - 1 イビデ
ン株式会社大垣北工場内

(72) 発明者

浅井 元雄

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1 - 1 イビデ
ン株式会社大垣北工場内

(74) 代理人

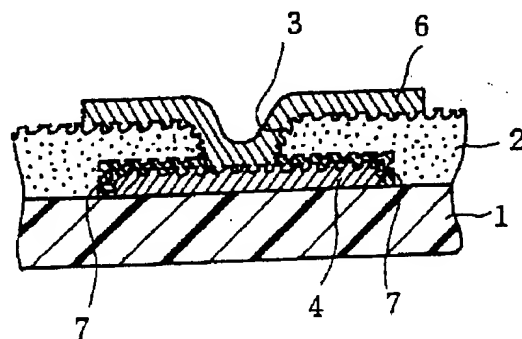
弁理士 小川 順三 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 多層プリント配線板およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 内層回路と樹脂絶縁層の密着性を改善して、プリント配線板の接続信頼性の向上を図ることにより、信頼性に優れた多層プリント配線板およびその製造方法を提供する。

【構成】 複数層にわたる導体回路を耐熱性樹脂からなる樹脂絶縁層によって電気的に絶縁した構成になる多層プリント配線板において、内装導体回路 4 の表面に微細な凹凸を設けると共に、凹凸を付したこの内層導体回路 4 のその表面に、さらにイミダゾール系化合物などの溶液を用いて酸化防止皮膜 7 を設けたことを特徴とする多層プリント配線板、およびその製造方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 複数層にわたる導体回路を耐熱性樹脂からなる樹脂絶縁層によって電気的に絶縁した構成になる多層プリント配線板において、内層導体回路の表面に微細な凹凸を設けると共に、凹凸面を付したこの内層導体回路のその表面に、さらに酸化防止皮膜を設けたことを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項 2】 上記酸化防止皮膜は、イミダゾール系化合物の溶液で形成した化成皮膜であることを特徴とする請求項 1 に記載の多層プリント配線板。

【請求項 3】 耐熱性樹脂からなる樹脂絶縁層によって電気的に絶縁された複数層の導体回路を有する多層プリント配線板を製造するに当たり、上記各導体回路の表面を酸化還元処理することにより微細な凹凸を形成し、その後かかる凹凸面を酸化防止皮膜にて覆い、さらにその後この酸化防止皮膜の上に樹脂絶縁層を形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【請求項 4】 上記酸化防止皮膜は、イミダゾール系化合物の溶液で形成した化成皮膜であることを特徴とする請求項 3 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、多層プリント配線板およびその製造方法に関し、特に、内層回路と樹脂絶縁層の密着性を改善することにより、多層プリント配線板の接続信頼性の向上を図る技術についての提案である。

【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩に伴い、大型コンピュータなどの電子機器においては演算機能の高速化の要請によりプリント配線板の高密度化が図られている。このために、そうした要請に応え得るものとして、配線回路が多層に形成された多層プリント配線板が脚光を浴びるようになってきた。

【0003】この多層プリント配線板には、内層回路が形成された複数の回路板をプリプレグを絶縁層として積層しプレスした後、スルーホールによって各内層回路を接続し、導通させた形式のものがある。

【0004】ところが、このような形式の多層プリント配線板は、複数の内層回路をスルーホールを介して接続し、導通させたものであることから、より一層の高密度化を実現するには、配線回路がさらに複雑なものとなり、その反面、各内層回路の接続信頼性は逆に低下するという問題があった。

【0005】こうした問題を解決するものとして、従来、導体回路と有機絶縁膜とを交互にビルドアップし、各内層回路をブラインドバイアホールによって接続して導通させた、いわゆる、アディティブ法によるビルドアップ多層プリント配線板が開発されている。

【0006】一方、多層プリント配線板における各内層

回路の接続信頼性を改善する手段としては、内層回路と樹脂絶縁層との接着力を改善する方法があり、一般に、導体回路表面を酸化処理する接着前処理が知られている。すなわち、この前処理は、導体回路を形成する銅表面を酸化し酸化銅を形成する化学的な結合と、アンカー効果である物理的な結合力を得ることにより、内層回路と樹脂絶縁層との接着力を強化する技術である。

【0007】ところが、この処理で析出する酸化銅は、各種の酸やアルカリに溶けやすく、それ故にめっき前処理の薬液などにより溶解する現象、いわゆる、ハローイングという不良現象を引き起こし、内層回路と樹脂絶縁層との接着性を喪失させ、多層プリント配線板の接続信頼性を著しく低下させるという新たな問題点があった（図 1 参照）。

【0008】このような問題点に対しても、従来、内層回路の接着力を改良する種々の技術が提案されている。例えば、導体回路表面の酸化処理によって析出した酸化第二銅の結晶を、形状を維持したまま化学還元処理して酸化第一銅または金属銅にすることにより、ハローイング現象を防止し、内層回路の接着力を改善する技術が提案されている（特開昭 56-153797 号参照）。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来技術では、導体回路表面を化学還元処理した後、基板を乾燥処理するのが一般的であり、このことから、還元処理した導体回路表面に再び酸化皮膜が生成してしまい、ハローイング現象を確実に防止することができず、めっき液等の浸みこみによる多層プリント配線板の接続信頼性の低下を招くというおそれが生じた。この現象は、特に、微小径でファインパターンを形成するビルドアップ法のブラインドバイアホールまわりで著しいことが判った（図 1 参照）。

【0010】本発明の目的は、上記従来技術が抱える多層プリント配線板の接続信頼性に関する課題を有利に解決することにある。特に、内層回路と樹脂絶縁層の密着性を改善することにより、プリント配線板の接続信頼性の向上を図り、もって信頼性の高い多層プリント配線板を確実に提供する技術を確立することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上掲の目的実現のために鋭意研究した結果、本発明者らは以下の内容を要旨とする発明に想到した。すなわち、本発明は、複数層にわたる導体回路を耐熱性樹脂からなる樹脂絶縁層によって電気的に絶縁した構成になる多層プリント配線板において、内層導体回路の表面に微細な凹凸を設けると共に、凹凸を付したこの内層導体回路のその表面に、さらに酸化防止皮膜を設けたことを特徴とする多層プリント配線板である。なお、上記酸化防止皮膜としては、イミダゾール系化合物の溶液で形成した化成皮膜が好適に用いられる。

【0012】また、本発明は、上記の要旨構成にかかる多層プリント配線板を製造する技術として、耐熱性樹脂からなる樹脂絶縁層によって電気的に絶縁された複数層の導体回路を有する多層プリント配線板を製造するに当たり、上記各導体回路の表面を酸化還元処理することにより微細な凹凸を形成し、その後かかる凹凸面を酸化防止皮膜にて覆い、さらにその後この酸化防止皮膜の上に樹脂絶縁層を形成する製造方法を提案する。なお、上記酸化防止皮膜としては、イミダゾール系化合物の溶液で形成した化成皮膜を用いる。

【0013】

【作用】本発明の特徴は、内層回路の表面に、微細な凹凸および酸化防止皮膜を設けることにより、導体回路のハローイング現象を防止して、内層回路と樹脂絶縁層の密着性を改善し、もって接続信頼性の高い多層プリント配線板を実用的に製造するようにした点の構成にある。なかでも、上記酸化防止皮膜の形成を、イミダゾール系化合物の水溶液で行うことは、従来技術には見当たらない新規な方法である。

【0014】すなわち、本発明によれば、図2に示すように、内層回路の銅表面に、微細な凹凸を形成するとともに、その微細凹凸を形成した銅表面には、酸化防止皮膜を設けて粗面化した銅表面の再酸化を防止している。それ故に、めっき液などの酸やアルカリの酸化銅膜への浸食によるハローイング現象を効果的に阻止することができ、しかも、微細凹凸のアンカー効果を維持できるから、内層回路と樹脂絶縁層の密着性の良好な接続信頼性の高い多層プリント配線板を実用的に製造することができる。

【0015】本発明の多層プリント配線板において、内層回路表面に形成した微細な凹凸としては、表面粗さ計で測定した R_{a} が、 $5\mu\text{m}$ 以下、望ましくは $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0016】本発明の多層プリント配線板において、酸化防止皮膜としては、イミダゾール系やトリアゾール系、チアゾール系、ベンゾトリアゾール系などの化合物が用いられる。なかでもイミダゾール系化合物がとりわけ好適である。この理由は、樹脂絶縁層に主として用いられるイミダゾール系硬化剤で硬化したエポキシ樹脂とこの酸化防止皮膜とのぬれ性を改善でき、ひいては内層回路と樹脂絶縁層の密着性を改善することができるからであると推定される。

【0017】なお、酸化防止皮膜の形成に当たっては、イミダゾール系の場合は、 $0.01\sim 5.0\text{wt}\%$ の溶液が好適であり、トリアゾール系ならびにチアゾール系の場合は、 $0.5\sim 30\text{wt}\%$ の溶液が好適である。この理由は、 $0.01\text{wt}\%$ あるいは $0.5\text{wt}\%$ 未満では、防錆効果が不十分であり、一方、 $5.0\text{wt}\%$ あるいは $30\text{wt}\%$ を超えると、コストが上がり不経済だからである。

【0018】本発明の多層プリント配線板において、樹

脂絶縁層は、イミダゾール系硬化剤で硬化した熱硬化性樹脂を用いることが好適である。この理由は、イミダゾール系硬化剤で硬化すると、耐熱性、耐湿性、電気絶縁性および耐薬品性に優れた硬化物が得られるからである。

【0019】次に、耐熱性樹脂からなる樹脂絶縁層によって電気的に絶縁された複数層の導体回路を有する多層プリント配線板を製造する方法について説明する。本発明製造方法において、多層化のための方法は、必須の工程と言えるが、この方法は従来から知られた一般的な方法を適用することができる。例えば、予め必要な回路パターンが、片面または両面に形成された内層用回路板の1枚以上を、プリプレグを介し、多層用回路板または銅箔を少なくとも1表面に配置して重ね合わせ、全体を加熱加圧して積層一体化する形式の多層プリント配線板の製造方法などが好適に採用できる。このようなプロセスの下に得られる内層回路表面を酸化還元処理することによって、微細凹凸を形成する。

【0020】この酸化還元処理により微細凹凸を形成する方法は、まず、内層用回路板を、例えば、①アルカリ性亜塩素酸ナトリウム水溶液、②アルカリ性過硫酸カリウム水溶液、および③硫化カリウム-塩化アンモニウム水溶液のいずれかに浸漬することにより、回路を形成している銅表面に酸化第二銅皮膜を形成する。そして、酸化第二銅皮膜を銅表面に形成した内層用回路板を、 $\text{pH}7\sim 13.5$ 、室温 $\sim 100^\circ\text{C}$ に調整したアルカリ性還元剤溶液に浸漬することにより、酸化第二銅を酸化第一銅または金属銅に還元する。これにより、内層回路銅表面に微細凹凸が形成される。なお、上記アルカリ性還元剤溶液は、ホルマリンや次亜りん酸、水素化ホウ酸ナトリウム、硫酸ヒドラジンなどの溶液を用いることができるが、なかでもホルマリン溶液が有用である。

【0021】次に、上記酸化還元処理後に乾燥することなく、微細凹凸を設けた内層回路銅表面に、酸化防止皮膜を形成する。この処理を施すことにより、粗面化した内層回路銅表面の再酸化が防止できる。従って、懸案のハローイング現象を確実に防止できる。

【0022】この酸化防止皮膜を微細凹凸を設けた内層回路銅表面に形成する方法は、まず、例えば、イミダゾール系化合物、トリアゾール系化合物およびチアゾール系化合物のいずれかを、水またはアルコール（メタノールやエタノール、イソプロピルアルコールなど）に溶解し、イミダゾール系化合物の場合は $0.01\sim 0.5\text{wt}\%$ 、トリアゾール系化合物ならびにチアゾール系化合物の場合は $0.5\sim 30\text{wt}\%$ の溶液を調製する。そして、微細凹凸を内層回路銅表面に設けた内層用回路板を、 100°C 以下、望ましくは 25°C 程度に調整した上記溶液に30秒間浸漬し、その後、水洗して、常温 $\sim 100^\circ\text{C}$ の温度で乾燥する。これにより、微細凹凸を設けた内層回路銅表面に酸化防止皮膜が形成される。

【 0 0 2 3 】そして、内層回路銅表面に微細凹凸と酸化防止皮膜を形成した配線基板上に、接着剤を、ロールコーターなどにより塗布し、乾燥硬化して、樹脂絶縁層を形成する。この樹脂絶縁層を形成する方法としては、例えば接着剤を塗布する方法、あるいは前記接着剤をフィルム状に加工した樹脂フィルム、もしくはこの接着剤をガラスクロス等の繊維に含浸させたプリプレグを貼付する方法を適用することができる。

【 0 0 2 4 】本発明における前記樹脂絶縁層の好適な厚さは、約 20 ~ 100 μm 程度であるが、特に高い絶縁性が要求される場合にはそれ以上に厚くすることもできる。

【 0 0 2 5 】なお、アディティブ法による多層プリント配線板の製造において、前記樹脂絶縁層には、導体層間を接続するためのビアホールが設けられる。このビアホールの形成方法としては、接着剤層の耐熱性樹脂が感光性樹脂の場合、所定の位置を露光し、現像し、その後エッチングする方法が好適であるが、その他にレーザ加工によりビアホールを形成する方法を適用することもできる。一方、接着剤層の耐熱性樹脂が熱硬化性樹脂の場合、所定の位置をレーザやドリルを使用して加工する方法が好適である。なお、レーザ加工によりビアホールを形成するには、樹脂絶縁層の表面を粗化する前あるいは後のいずれでもよい。

【 0 0 2 6 】そしてさらに、前記樹脂絶縁層の表面を粗化し、引き続きこの粗化表面に無電解めっきを施して導体回路を形成する。ここで、ビアホール中の樹脂絶縁層と接していない導体表面の酸化防止皮膜は、樹脂絶縁層を表面粗化することにより除去される。これにより、導体層間の接続不良が防止できる。一方、樹脂絶縁層と接している導体表面の酸化防止皮膜は、樹脂と物理吸着し、かつ導体である銅と錯体を形成しているため、上記粗化によっては除去されない。これにより、粗化後に引き続き行われる無電解めっきにおいて、導体回路のハローイング減少を有効に防止し、導体回路と樹脂絶縁層の密着性を改善することができる。また、無電解めっきの方法としては、例えば、無電解銅めっき、無電解ニッケルめっき、無電解錫めっき、無電解金めっきおよび無電解銀めっきなどを適用することができる。特に、無電解銅めっき、無電解ニッケルめっきおよび無電解金めっきがとりわけ好適である。この無電解めっきを施した上には、さらに異なる種類の無電解めっきを施したり、あるいは電気めっきを施したり、さらにははんだをコートすることもできる。

【 0 0 2 7 】上記の処理は、既知のプリント配線板について実施されている他の方法でも形成することができる。例えば、基板に無電解めっきを施してから回路をエッチングする方法や無電解めっきを施す際に直接回路を形成する方法などを適用してもよい。

【 0 0 2 8 】なお、本発明方法に使用する基板としては、例えばプラスチック基板、セラミック基板、金属基

板、フィルム基板などを使用することができ、具体的にはガラスエポキシ基板、ガラスポリイミド基板、アルミナ基板、低温焼成セラミック基板、窒化アルミニウム基板、アルミニウム基板、鉄基板、ポリイミドフィルム基板などを使用することができる。

【 0 0 2 9 】

【実施例】（実施例 1）

(1) 感光性ポリイミド樹脂（日立化成工業製）80重量部とベンゾグアナミン樹脂微粉末（日本触媒化学製、平均粒径 2 μm ）20重量部とを、ホモディスパー攪拌機で攪拌混合して粘度 300cps に調整し、さらに 3 本ローラーで混練して感光性樹脂の接着剤溶液を得た。

(2) 次に、銅張積層基板 1 の表面をフォトエッチングして印刷回路（パターン）を形成した印刷配線板 1 を得る。そして、この配線板 1 のパターン表面を黒化還元処理し、微細な凹凸を形成する（図 3 (b) 参照）。

(3) 次に、上記印刷配線板 1 を、乾燥処理をすることなく、1 % イミダゾール水溶液に浸漬する表面処理により、粗面化したパターンの表面に酸化防止皮膜 7 を形成し、その後、水洗して 80℃、5 分間乾燥した（図 3 (c) 参照）。

(4) 次に、前記各処理を施した配線板 1 上に、(1) で得た感光性樹脂の接着剤溶液をロールコーターを用いて塗布し、水平状態で 20 分間放置したのち 80℃ で乾燥させて、厚さ約 50 μm の感光性樹脂からなる樹脂絶縁層 2 を形成した（図 3 (d) 参照）。

(5) 次に、樹脂絶縁層 2 を形成し終えた印刷配線板 1 に、100 μm の黒円が印刷されたフォトマスクフィルムを密着させ、ショートアークランプで 450mj/cm² 露光した。これを、N-メチルピロリドン溶液で現像処理することにより、配線板 1 上に 100 μm のブラインドバイアホールとなる予備開口を形成した。さらに、超高圧水銀灯により 3 J/cm² 露光し、200℃ で 1 時間加熱処理して接着剤を硬化させることにより、寸法精度に優れた開口 3 とした（図 3 (e), (f) 参照）。

(6) ブラインドバイアホールとなる開口 3 を形成した樹脂絶縁層 2 表面を粗化し、その上に、核付与をして銅を 20 μm 析出させ、その後、エッチングマスク（レジスト）を常法に従い形成し、回路以外の銅をエッチング除去して配線回路を形成し、プリント配線板を製造した（図 3 (g) ~ (i) 参照）。

【 0 0 3 0 】（実施例 2）

(1) ガラスエポキシ銅張積層板（東芝ケミカル製）に感光性ドライフィルム（デュボン製）をラミネートし、所望の導体回路パターンが描画されたマスクフィルムを通して紫外線露光させ画像を焼きつけた。次いで、1-1-1 トリクロロエタンで現像を行い、塩化第二銅エッチング液を用いて非導体部の銅を除去した後、メチレンクロリドでドライフィルムを剥離した。これにより、基板上に複数の導体パターンからなる第一層導体回路 4 を

有する配線板 1 を形成した (図 3 (a) 参照)。

(2) 上記配線板 1 を、アルカリ性亜硫酸ナトリウム水溶液に 70℃ で 5 分間浸漬して、銅表面に、酸化第二銅皮膜を形成し、その後、アルカリ性ホルマリン水溶液に 70℃ で 5 分間浸漬し、酸化第二銅を酸化第一銅または金属銅に還元して微細な凹凸を形成した。その後、2-ウンデシルイミダゾールの 5 wt% 水溶液に 30 秒間浸漬する表面処理により酸化防止皮膜 7 を形成し、その後、水洗して 80℃、5 分間乾燥した (図 3 (b), (c) 参照)。

(3) クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (油化シェル製) の 50% アクリル化物 60 重量部、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (油化シェル製) 40 重量部、ジアリルテレフタレート 15 重量部、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノール-1

(チバ・ガイギー製) 4 重量部、イミダゾール系硬化剤 (四国化成製) 4 重量部およびエポキシ樹脂微粉末 (東レ製、平均粒径 3.0 μm) 30 重量部を混合した後、ブチルセロソルブを添加しながら、ホモディスパー攪拌機で攪拌して粘度 250 cps に調整し、次いで 3 本ローラーで混練して感光性樹脂組成物を調製した。

(4) 上記 (2) で処理した配線板 1 上に、前記 (3) で調製した感光性樹脂組成物の接着剤溶液をナイフコーターを用いて塗布し、その後、水平状態で 20 分間放置した後、70℃ で乾燥させて厚さ約 50 μm の感光性樹脂絶縁層 2 を形成した (図 3 (d) 参照)。

(5) 前記 (4) の処理を施した配線板 1 に 100 μm φ の黒円が印刷されたフォトマスクフィルムを密着させ、超高压水銀灯により 500 mJ/cm² で露光した。これを、クロロセン溶液で超音波現像処理することにより、配線板 1 上に 100 μm φ のブラインドバイアホールとなる予備開口を形成した。

さらに、超高压水銀灯により約 3000 mJ/cm² で露光し、100℃ で 1 時間、その後、150℃ で 10 時間加熱処理して接着剤を硬化させることにより、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた開口 3 とした (図 3 (e), (f) 参照)。

(6) 前記 (5) で作成した配線板 1 を、クロム酸 (CrO₃) 500 g/l 水溶液からなる酸化剤に 70℃、15 分間浸漬して層間樹脂絶縁層 2 の表面を粗化してから、中和溶液 (シブレイ社製) に浸漬して水洗した。この粗化された層間樹脂絶縁層 2 を有する基板 1 にパラジウム触媒 (シブレイ社製) を付与して樹脂絶縁層 2 の表面を活性化させ、表 1 に示す組成の無電解銅めっき液に 11 時間浸漬して、めっき膜 6 の厚さ 25 μm の無電解銅めっきを施してプリント配線板を製造した (図 4 (g), (h) 参照)。

【0031】

【表 1】

硫酸銅	0.06 モル/l
ホルマリン (37%)	0.30 モル/l
水酸化ナトリウム	0.35 モル/l
EDTA	0.35 モル/l
添加剤	少々
めっき温度	70~72℃
pH	12.4

10 【0032】 (実施例 3) ベンゾトリアゾールの 0.1 wt% 水溶液に 1 分間浸漬することによる表面処理により酸化防止皮膜 7 を形成すること以外は、実施例 2 と同様にしてプリント配線板を製造した。

【0033】 (実施例 4) チアゾール 10 wt% の水溶液に 30 秒間浸漬することによる表面処理により酸化防止皮膜 7 を形成すること以外は、実施例 2 と同様にしてプリント配線板を製造した。

20 【0034】 (比較例) 酸化防止皮膜 7 を形成しないこと以外は、実施例 2 と同様にしてプリント配線板を製造した。

【0035】 このようにして得られたプリント配線板のブラインドバイアホール部を観察したところ、実施例 1 ~ 4 の本発明にかかる場合においては、ハローイング現象は観察されなかった。一方、比較例の場合においては、ハローイング現象が観察され、めっき液等の浸みこみによる接続信頼性の低下を招いた。

30 【0036】 さらに、得られたプリント配線板を気相冷熱衝撃試験に供し、内層回路と樹脂絶縁層の密着性を評価した。この試験は、-65℃ で 30 分と 125℃ で 30 分を 1 サイクルとして、内層回路が断線するサイクル数で評価した。その結果、比較例の場合は、300 サイクルであったが、本発明例の場合は、1000 サイクル以上維持し、本発明により、内層回路と樹脂絶縁層の密着性が向上することが判った。

【0037】

【発明の効果】 以上説明したように本発明によれば、内層回路の表面に微細な凹凸を設けると共に、その表面を酸化防止皮膜で被覆しているため、導体回路のハローイング現象を確実に防止できる。しかも、内層回路と樹脂絶縁層の密着性を改善できるから接続信頼性の高い多層プリント配線板を実用的に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 ハローイング現象を示す説明図である。

【図 2】 本発明の多層プリント配線板における内層回路と樹脂絶縁層との状態を示す図である。

【図 3】 本発明のプリント配線板の一実施例を示す製造工程図である。

【符号の説明】

1 基板 (配線板)

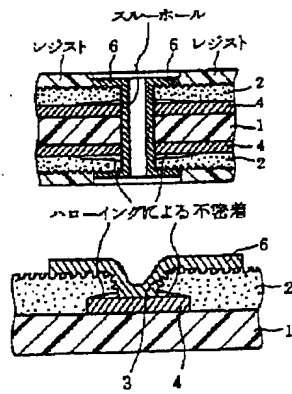
2 樹脂絶縁層 (接着剤層)

3 バイアホール用開口

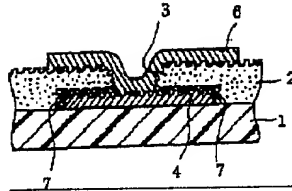
7 酸化防止皮膜

4, 6 配線層 (めっき層, 導体層)

【図 1】



【図 2】



【図 3】

